

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)**

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053843	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des Internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/09512	Internationales Anmeldedatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 28.08.2003	Prioritätsdatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 04.09.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/28		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Bescheids
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 29.01.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.01.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, U Tel. +49 89 2399-6075



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-35 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-16 eingegangen am 04.08.2004 mit Telefax

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(*Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.*)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09512

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| 1. Feststellung
Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-16 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-16 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-16 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 33 24 960 A
D2: DE 100 47 989 A (in der Anmeldung zitiert)

1. Neuheit (Art. 33 (2) PCT)/ Erfinderische Tätigkeit (Art. 33 (3) PCT)

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1-16 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente werden Polyurethane, enthaltend als Aufbaukomponenten a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat, b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren Gruppe ($M < 1000 \text{ g/mol}$), c) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe und mindestens einer verkappten Aminogruppe, wobei der Allophanatanteil 5-65 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül beträgt; genannte Polyurethane, enthaltend a), b) und c) sowie 1-30 mol% mindestens einer Verbindung mit mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe; genannte Polyurethane, enthaltend mindestens ein (cyclo)aliphatisches organisches Di- oder Polyisocyanat, b) und c); eine entsprechende Polyurethandispersion, Beschichtungsmasse, Beschichtungsverfahren und die Verwendung des genannten PU-Materials in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen, zur Beschichtung von Holz, Metallen oder Kunststoffen und in Automobil(deck)lacken offenbart.

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1-16 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in Dokument D1, noch D2, die als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden können, allein, noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokument aus den folgenden Gründen

ein Hinweis auf die beanspruchten Produkte, ihre Verwendung und das beanspruchte Beschichtungsverfahren zu entnehmen ist:

D1 offenbart PU-Bindemittel, die mit Monoisocyanataddukten aus aromatischem Diisocyanat, Oxazolidin-Derivaten und OH-haltiger Acrylatverbindung hergestellt werden. D2 offenbart thermisch und mit aktinischer härtbare Polyurethanbeschichtungs- oder Klebstoffe, die aus einem NCO-Addukt, hergestellt aus Hexamethylendiisocyanat und einem hydroxyfunktionellen Oxazolidin als verkappte Aminogruppen aufweisende Verbindung und einem OH-haltigem Polymer, die keine Allophanatgruppen und keine eine Verbindung mit mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren Gruppe aufweisen.

Der Gegenstand der jeweiligen Ansprüche 1-3 unterscheidet sich von D1 und D2 den Allophanatgehalt, einer dispergierreaktiven und NCO-reaktiven Komponente, sowie den Einsatz von (cyclo)aliphatischen Di- oder Polyisocyanaten.

Die technische Aufgabe liegt in der Bereitstellung von strahlungshärtbaren Dual- oder Multi-Cure Polyurethan-Systemen mit niedriger Viskosität und guten Oberflächeneigenschaften. Die Aufgabe wurde gelöst, wie ein UV-bestrahlter Lack mit einer Lackzusammensetzung, enthaltend Produkt 1 (Produkt aus HDI, Hydroxyethylacrylat und hydroxy-funktionellem Oxazolidin) (siehe Tabelle 6) zeigt, der gute mechanische Eigenschaften auweist, wobei Produkt 1 niedrige Viskosität aufweist. Der Stand der Technik legt die genannten härtbaren Polyurethane nicht nahe, daher wird die Anmeldung als eine erfinderische Tätigkeit beinhaltend betrachtet.

2. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33 (4) PCT)

Die Anmeldung bezieht sich auf strahlungshärtbare Polyurethane für Beschichtungen und Klebstoffe und ist somit industriell anwendbar.

Geänderte Patentansprüche

1. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- 5 a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder 10 einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp- 15 ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe 20
- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen 25 mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, wobei der Allophanatanteil 5 bis 65 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül beträgt.

30 2. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder 35 einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp- 40 ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- d) 1-30 mol% mindestens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe 45

37

- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- 5 f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.

3. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- 10 a) mindestens ein (cyclo)aliphatisches organisches Di- oder Polyisocyanat,
- 15 b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- 20 c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkapp-ten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- 25 d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- e) keine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- 30 f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.

35 4. Polyurethane (A) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Aufbau-komponente c) ein Molekulargewicht unter 750 g/mol aufweist.

5. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, enthal-tend mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppen und/oder mindestens 0,01 mol/100g Verbindung verkappte Aminogruppen.
- 40 6. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß verkappte Aminogruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus offenkettigen oder cyclischen Amina-

38

len, Ketiminen, Aldiminen, N,O-Acetalen, N,O-Ketalen, Carbonsäureamiden, Sulfonsäureamiden und Amidinen.

7 Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch
5 gekennzeichnet, daß die Komponente c) die Formel (I) aufweist.



worin

15 R, R² unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen 20 substituierten organischen Rest,

25 R¹, R^{1'} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei 30 die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

35 X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (-N(R⁴)-) oder >N-NR⁴R⁵,

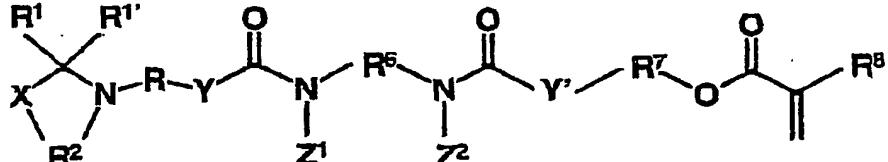
Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (-N(H)-) oder Schwefel (-S-) und

40 R⁴, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

39

8. Polyurethane gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend mindestens eine der folgenden Verbindungen der Formel (II).

5



10

oder höhere Homologen davon,

worin

15 R, R¹, R^{1'}, R², X und Y die in Anspruch 7 angeführte Bedeutung aufweisen,

Y' die gleiche Bedeutung aufweisen kann, wie Y, jedoch davon verschieden sein kann,

20

R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

30

R⁸ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl und

35 Z¹ und Z² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder -(CO)-NH-R⁶-NCO

bedeuten.

40 9. Polyurethandispersion, enthaltend

- (A) ein Polyurethan gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Aufbaukomponente d) vorhanden ist und
- 45 (C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

40

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

10. Beschichtungsmasse, enthaltend

5 entweder mindestens eine Polyurethandispersion gemäß Anspruch 9

oder mindestens ein Polyurethan (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie

10 (C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

15

11. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem Material gemäß einem der vorstehende Ansprüche beschichtete Substrat strahlungsgehärtet und bei Temperaturen bis zu 160°C thermisch behandelt wird.

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung zwischen 60 und 160°C erfolgt.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungshärtung unter Inertgas durchgeführt wird.

30

14. Verwendung eines Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen.

35

15. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Beschichtung von Holz, Metallen oder Kunststoffen.

35

16. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Automobilslacken und Automobildeckslacken.

40

45

We claim:-

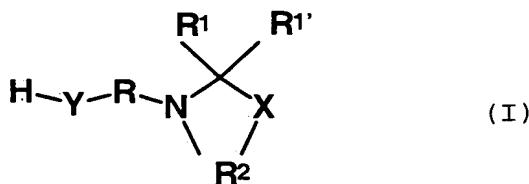
1. A polyurethane (A) comprising as synthesis components
 - 5 a) at least one organic diisocyanate or polyisocyanate,
 - b) at least one compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one free radically polymerizable unsaturated group and/or cationically polymerizable group,
 - 10 c) at least one compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one capped amino group and having a molecular weight below 1000 g/mol,
 - 15 d) if desired, at least one compound containing at least one isocyanate-reactive group and at least one actively dispersing group,
 - 20 e) if desired, at least one compound containing at least two isocyanate-reactive groups, and
 - f) if desired, compounds other than a) to d) containing at least one isocyanate-reactive group.
2. A polyurethane (A) as claimed in claim 1, wherein component c) has a molecular weight below 750 g/mol.
- 30 3. A polyurethane as claimed in claim 1 or 2, containing per 100 g of compound at least 0.01 mol of unsaturated free radically or cationically polymerizable groups and/or at least 0.01 mol of capped amino groups.
- 35 4. A polyurethane as claimed in any of the preceding claims, wherein capped amino group is selected from the group consisting of open-chain aminals, cyclic aminals, ketimines, aldimines, N,O-acetals, N,O-ketals, carboxamides, sulfonamides, and amidines.

40

45

5. A polyurethane as claimed in any of the preceding claims, wherein component c) has the formula (I)

5



10

where

- R and R² independently are each a divalent organic aliphatic, cycloaliphatic or aromatic radical containing 2 to 20 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by functional groups, aryl, alkyl, aryloxy, alkyloxy, halogen, heteroatoms and/or heterocycles,
- 15 R¹ and R^{1'} independently are each hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl, C₂-C₁₈ alkyl which is uninterrupted or interrupted by one or more oxygen and/or sulfur atoms and/or by one or more substituted or unsubstituted imino groups, or is C₆-C₁₂ aryl, C₅-C₁₂ cycloalkyl or a five- or six-membered heterocycle containing oxygen, nitrogen and/or sulfur atoms, it being possible for each of said radicals to be substituted by functional groups, aryl, alkyl, aryloxy, alkyloxy, halogen, heteroatoms and/or heterocycles,
- 20 X is oxygen (-O-), unsubstituted or monosubstituted nitrogen (-N(R⁴)-) or >N-NR⁴R⁵,
- 25 Y is oxygen (-O-), unsubstituted nitrogen (-N(H)-) or sulfur (-S-), and
- 30 R⁴ and R⁵ independently are each hydrogen or C₁-C₄ alkyl.
- 35 40 6. A polyurethane as claimed in any of the preceding claims, wherein the allophanate fraction amounts to from 5 to 65 mol% based on the allophanate molecule with the lowest molecular mass.

45

7. A polyurethane dispersion comprising

(A) a polyurethane as claimed in any of the preceding claims which includes component d),

5

(C) if desired, one or more photochemically and/or thermally activable initiators, and

(D) if desired, further typical coatings additives.

10

8. A coating composition comprising

either at least one polyurethane dispersion as claimed in claim 7

15

or at least one polyurethane (A) as claimed in any of claims 1 to 6,

20

(C) if desired, one or more photochemically and/or thermally activable initiators, and

(D) if desired, further typical coatings additives.

25

9. A method of coating a substrate, which comprises radiation curing a substrate coated with a material as claimed in any of the preceding claims and subjecting it to thermal treatment at temperatures up to 160°C.

30

10. A method as claimed in claim 9, wherein thermal treatment takes place between 60 and 160°C.

11. A method as claimed in either of claims 9 and 10, wherein radiation curing is conducted under inert gas.

35

12. The use of a polyurethane as claimed in any of claims 1 to 6 in a radiation curable coating composition.

13. The use of a material as claimed in any of claims 1 to 8 to coat wood, metal or plastic.

40

14. The use of a material as claimed in any of claims 1 to 8 in an automotive paint or automotive topcoat material.

45